

**JP2001040283A2: PRODUCTION OF COMPOSITION FOR FORMING FILM,  
COMPOSITION FOR FORMING FILM AND MATERIAL FOR FORMING INSULATING  
FILM**

Country: JP Japan  
Kind: A2 Document Laid open to Public inspection

Inventor: NISHIKAWA MICHINORI;  
TSUNODA MAYUMI;  
EBISAWA MASAHICO;  
HAKAMAZUKA SATOKO;  
YAMADA KINJI;

View  
Image

1 page

**Assignee: JSR CORP** [News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Feb. 13, 2001 / July 29, 1999

Filed

Application Number: JP1999000215615

PC Code: C09D 183/02; C08G 77/08; C09D 5/25; C09D 183/04;  
C09D 185/00; H01L 21/312; H01L 21/316; H01L 21/768;  
C07F 7/04; C07F 7/12; C07F 7/18;

Priority July 29, 1999 JP1999000215615  
Number:

## Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition useful as an interlayer dielectric in a semiconductor element, etc., having a low dielectric constant and mechanical strength of coating film and long-term preservability of solution by hydrolyzing a specific compound and a specified metal chelate compound in the presence of an acid catalyst in a fixed solvent.

**SOLUTION:** (A) One or more compounds selected from the group consisting of (i) a compound of formula I (R1 is H, F or a monofunctional organic group; R2 is a monofunctional organic group; (a) is 0-2) such as trimethoxysilane, etc., and (ii) a compound of formula II [R3 to R6 are each a monofunctional organic group; b and c are each 0-2; R7 is O,  $(CH_2)_n$  (n is 1-6); d is 0 or 1] such as hexamethoxydisiloxane, etc., and (B) a chelate compound of formula III (R8 is a chelating agent; M is metal atom; R9 is a 2-5C alkyl or a 6-20C aryl; f is a valence of M; e is an integer of 1-f) such as triethoxymono(acetylacetonato) titanium, etc., are hydrolyzed in the presence of an acid catalyst in a solvent of formula IV (R10 and R11 are each H or a 1-4C alkyl; R12 is an alkylene; g is 1 or 2) to give the objective composition for forming a film.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

Family: None

BEST AVAILABLE COPY

Other CHEMABS 134(12)164150K CHEMABS 134(12)164150K  
Abstract Info: DERABS C2001-276210 DERABS C2001-276210

BEST AVAILABLE COPY

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
C 0 9 D 183/02		C 0 9 D 183/02	4 H 0 4 9
C 0 8 G 77/08		C 0 8 G 77/08	4 J 0 3 5
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	4 J 0 3 8
183/04		183/04	5 F 0 3 3
185/00		185/00	5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-215615	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成11年7月29日(1999.7.29)	(72)発明者	西川 通則 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(72)発明者	角田 真由美 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(72)発明者	海老沢 政彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
			最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 膜形成用組成物の製造方法、膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

## (57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



( $R^1$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$ は1価の有機基を示し、 $a$ は0~2の整数を表す。) および

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



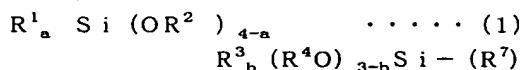
( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 $R^7$ は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ を示し、 $d$ は0または1を示し、 $n$ は1~6の数を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を (B) 下記一般式(3)で表される金属キレート化合物



( $R^8$ はキレート剤、 $M$ は金属原子、 $R^9$ は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、 $f$ は金属 $M$ の原子価、 $e$ は1~ $f$ の整数を表す。) と (C) 酸触媒の存在下下記一般式(4)で表される溶剤中で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



( $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ および $R^6$ は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 $R^7$ は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ を示し、 $d$ は0または1を示し、 $n$ は1~6の数を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を (B) 下記一般式(3)で表される金属キレート化合物



( $R^8$ はキレート剤、Mは金属原子、 $R^9$ は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、 $f$ は金属Mの原子価、 $e$ は1~ $f$ の整数を表す。) と (C) 酸触媒の存在下下記一般式(4)で表される溶剤中で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。



( $R^{10}$ および $R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または $CH_3CO-$ から選ばれる1価の有機基を示し、 $R^{12}$ はアルキレン基を示し、 $g$ は1~2の整数を表す。)

【請求項2】 一般式(3)におけるMが、チタン、ジルコニウムおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項3】 酸触媒が有機酸であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項4】 請求項1~4の製造方法により得されることを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項3記載の膜形成用組成物がさらに $\beta$ -ジケトン、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物および(メタ)アクリル系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項6】 請求項5~6の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ(SiO<sub>2</sub>)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的とし

( $R^1$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$ は1価の有機基を示し、 $a$ は0~2の整数を表す。) および

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



て、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率、CMP耐性に優れ、かつ保存安定性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】 そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】 また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】 さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

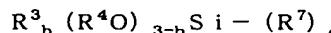
【0006】 しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せた場合、塗膜の低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性などをバランスよく有するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点

を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性に優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。

【0008】本発明は、(A) (A-1) 下記一般式



( $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ および $R^6$ は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 $R^7$ は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ を示し、 $d$ は0または1を示し、 $n$ は1~6の数を示す。) からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を(以下、「(A)成分」という) (B) 下記一般式(3)で表される金属キレート化合物



( $R^8$ はキレート剤、Mは金属原子、 $R^9$ は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、 $f$ は金属Mの原子価、 $e$ は1~ $f$ の整数を表す。) と (C) 酸触媒の存在下で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法および該製造方法で製造した膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

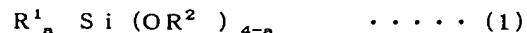
【0010】(A)成分

上記一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリジル基などを挙げることができる。また、一般式

(1)において、 $R^1$ は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0011】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- $n$ -プロポキシシラン、トリ- $i$ so-プロポキシシラン、トリ- $n$ -ブトキシシラン、トリ- $s$ ec-ブトキシシラン、トリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ- $n$ -ブトキシシラン、フルオロトリ- $s$ ec-ブトキシシラン、フルオロトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメ

(1)で表される化合物



( $R^1$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$ は1価の有機基を示し、 $a$ は0~2の整数を表す。) および

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



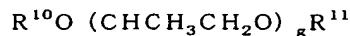
トキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -ブロポキシシラン、テトラ- $i$ so-ブロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラ- $s$ ec-ブトキシシラン、テトラ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- $n$ -ブロポキシシラン、メチルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、メチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、メチルトリ- $s$ ec-ブトキシシラン、メチルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ- $n$ -ブロポキシシラン、エチルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、エチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、エチルトリ- $s$ ec-ブトキシシラン、エチルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ- $n$ -ブロポキシシラン、ビニルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、ビニルトリ- $n$ -ブトキシシラン、ビニルトリ- $s$ ec-ブトキシシラン、ビニルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 $n$ -ブロピルトリメトキシシラン、 $n$ -ブロピルトリエトキシシラン、 $n$ -ブロピルトリ- $n$ -ブロポキシシラン、 $n$ -ブロピルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、 $n$ -ブロピルトリ- $s$ ec-ブトキシシラン、 $n$ -ブロピルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブロピルトリフェノキシシラン、 $i$ -ブロピルトリメトキシシラン、 $i$ -ブロピルトリエトキシシラン、 $i$ -ブロピルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、 $i$ -ブロピルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $i$ -ブロピルトリ- $s$ ec-ブトキシシラン、 $i$ -ブロピルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、 $i$ -ブロピルトリフェノキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $s$ ec-ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリフェノキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリメトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリエトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリフェノキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $s$ ec-ブチルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $i$ so-ブロポキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリ- $t$ er $t$ -ブトキシシラン、 $s$ ec-ブチルトリフェノキシシラン

一ブチルージーフェノキシシラン、ジ-sec-一ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-一ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-一ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-一ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-sec-一ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-一ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-一ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-一ブチルージ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-一ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-一ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-一ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-tert-一ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-一ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-一ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-一ブチルージ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルージ-n-プロポキシシラン、ジフェニルージ-i so-プロポキシシラン、ジフェニルージ-n-ブトキシシラン、ジフェニルージ-sec-ブトキシシラン、ジフェニルージ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジ-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i so-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)のうち、R<sup>7</sup>が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシ



ン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。



(R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはCH<sub>3</sub>COーから選ばれる1価の有機基を示し、gは1～2の整数を表す。)前記一般式(4)で表される化合物としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールなどが挙げられ、特にプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートが好ましい。これらは1種または2種以上を同時に使用することができる。

【0014】(A) 成分を加水分解、縮合させる際に、(A) 成分が有する  $R^2O-$ 、 $R^4O-$  および  $R^5O-$  で表される基 1 モル当たり、0.25~3 モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5 モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が 0.25~3 モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。さらに、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。

【0013】本発明では、上記(A)成分を下記一般式(4)で表される化合物の存在下で加水分解する。

• • • • • (4)

【0015】本発明において、(A) 成分を加水分解、縮合させる際には一般式 (3) で表される (B) 金属キレート化合物と (D) 酸触媒を使用する。

【0016】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*s*ec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*s*ec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*s*ec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*s*ec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*n*-ブロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*i*-ブロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*s*ec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*s*ec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン

s e c - プトキシ・トリス (エチルアセトアセテート)  
ジルコニウム、モノ - t - プトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、チタンを含有する金属キレート化合物を特に好ましい例として挙げができる。

【0017】酸触媒としては、有機酸および無機酸を挙げることができ、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げができる。これらの中で、有機酸を好ましい例として挙げることができ、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸が特に好ましい。

【0018】上記金属キレート化合物と酸触媒の合計の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。また、金属キレート化合物と酸触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。本発明において、加水分解とは、上記(A)成分に含まれるR<sup>2</sup>O-基、R<sup>4</sup>O-基、およびR<sup>5</sup>O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。また、本発明の製造方法においては(A)成分は加水分解後、縮合してもよい。本発明において縮合とは(A)成分の加水分解物のシラノール基が縮合してS<sub>i</sub>-O-S<sub>i</sub>結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも

生成することを包含した概念である。本発明において、(A) 成分を加水分解するときの温度は通常0～100℃、好ましくは15～80℃である。

【0019】本発明の膜形成用組成物は上記の製造方法で得られる組成物であるが、組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A)成分の加水分解および/またはその結合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【0020】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記の有機溶剤を含有していてもよい。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-ブロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-ブロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペンタンジオノン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-ブロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-ブロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリブロピレングリコール

モノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-ブロピル、酢酸i-ブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸s-e-c-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸s-e-c-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペニチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオニ酸エチル、プロピオニ酸n-ブチル、プロピオニ酸i-アミル、シウ酸ジエチル、シウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルブロピオニアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ブロバンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0021】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

#### β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオノン、2,4-ヘプタンジオノン、3,5-ヘプタンジオノン、2,4-オクタンジオノン、3,5-オクタンジオノン、2,4-ノナンジオノン、3,5-ノナンジオノン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオノン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオノン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロー-2,4-ヘプタンジオノンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、

(A) 成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1～100重量部、好ましくは0.2～80重量部の範囲である。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、化合物(1)および化合物(2)中の-OR<sup>2</sup>および-OR<sup>3</sup>で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物

の塗膜均一性などの特性が低下するおそれがある。この $\beta$ -ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

#### 【0022】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとしては、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30μm、好ましくは10~20μm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキシジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤、アクリル系界面活性剤等を挙げることができる。前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等のほか、以下商品名で、K P(信越化学工業(株)製)、ポリフロー(共栄社化成(株)製)、エフトップ(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業(株)製)、フローラード(住友スリーエム(株)製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子(株)製)、Disperryk(ピックケミー・ジャパン(株)製)、ソルスパース(ゼネカ(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0023】本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度

は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、このようにして得られる組成物中の全ポリオルガノシロキサン成分

[(A)成分の加水分解縮合物]の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度である。

【0024】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0025】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0026】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

#### 【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

#### 【0028】重量平均分子量(M<sub>w</sub>)

下記条件によるゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国オーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度: 40°C

流速: 1 cc/分

#### 【0029】誘電率

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100°Cで4分間、250°Cで4分間基板を乾燥し、さらに450°Cの真空オーブン中で120分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード

(株) 製のHP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメーター用いて、10kHzにおける容量値から算出した

#### 【0030】機械的強度

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100°Cで4分間、250°Cで4分間基板を乾燥し、さらに450°Cの真空オーブン中で120分基板を焼成した。得られた膜をナノインデンターXP(ナノインスツルメンツ社製)を用いて連続剛性測定法により測定し、弾性率を測定した。

#### 【0031】長期保存安定性

25°Cで3ヶ月保存した膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコーターを用いて、回転数2,000 rpm、17秒の条件で以て塗布した。その後、85°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを4分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを4分間加熱し、シリコンウェハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。

膜厚増加率(%) = ((保存後の膜厚) - (保存前の膜厚)) ÷ (保存前の膜厚) × 100

○: 膜厚変化率 ≤ 10%

△: 10% < 膜厚変化率 ≤ 20%

×: 20% < 膜厚変化率

#### 【0032】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン154.1gとテトラメトキシラン48.1gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート0.96gとマレイン酸1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65°Cに安定させた。次に、イオン交換水92gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65°Cで4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル299g添加し、50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を299gエバボレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた反応液①中の縮合物等の重量平均分子量は、7,600であった。

【0033】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン154.1gとテトラメトキシラン48.1gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート0.96gとマレイン酸1gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65°Cに安定させた。次に、イオン交換水92gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65°Cで4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル299g添加し、50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を299gエバボレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた反応液②中の縮合物等の重量平均分子量は、8,900であった。

#### 【0034】比較合成例1→削除

合成例1において、マレイン酸を添加しなかったこと以外は合成例1と同様に反応を行い、重量平均分子量6,400の反応液③を得た。

#### 【0035】比較合成例2→削除

合成例1において、ジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテートを添加しなかったこと以外は合成例1と同様に反応を行い、重量平均分子量3,100の反応液④を得た。

#### 【0036】実施例1

合成例1で得られた反応液①を0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドルコート法でシリコンウェハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.59と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.8MPaと機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.4%と優れた保存安定性を示した。

#### 【0037】実施例2

合成例2で得られた反応液②を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.61と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.5MPaと機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.7%と優れた保存安定性を示した。

#### 【0038】実施例3

合成例1で得られた反応液①100gにアセチルアセトン2gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.60と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.5MPaと機械的

強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は4.9%と優れた保存安定性を示した。

#### 【0039】実施例4

合成例1で得られた反応液①100gに重量分子量約4,000のポリメタクリル酸イソプロピル10gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.30と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は4.0MPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.7%と優れた保存安定性を示した。

#### 【0040】実施例5

合成例2で得られた反応液①100gに重量分子量約2,000のポリエチレングリコール10gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.25と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は4.1MPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.6%と

優れた保存安定性を示した。

#### 【0041】比較例1

比較合成例1で得られた反応液③用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.59と低い値を示したが、塗膜の弾性率は3.2MPaと機械的強度に劣るものであった。

#### 【0042】比較例1

比較合成例1で得られた反応液③用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。塗膜の弾性率は7.6MPaと機械的強度に優れていたが、得られた塗膜の誘電率は3.03と高い値であった。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は15.4%と保存安定性に劣るものであった。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシシランを金属キレート化合物と酸触媒の存在下で加水分解を行うことにより、誘電率、機械的強度、長期保存安定性などのバランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

---

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード（参考）
H 01 L	21/312	H 01 L	C
	21/316		G
	21/768	C 07 F	Z
// C 07 F	7/04		G
	7/12		B
	7/18		E
			F
		H 01 L	S
		21/90	

(72) 発明者 桥塚 聰子  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72) 発明者 山田 欣司  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VP02 VQ02 VQ10  
VQ16 VQ20 VQ21 VR11 VR21  
VR31 VR41 VR42 VR43 VS02  
VS10 VS20 VS21 VT09 VT30  
VT33 VU20 VU36 VV06 VW02  
4J035 BA16 CA162 EA01 EB01  
EB02 EB03 EB04 LB01 LB20  
4J038 CG142 DL031 DL051 DL061  
DL071 DL081 JA26 JA27  
JA34 JC38 KA04 KA06 KA09  
LA01 NA09 NA17 NA21 NA26  
PB09  
5F033 RR21 SS21 XX23  
5F058 AA02 AA06 AA10 AC03 AD05  
AF04 AG01 AH02 BA01 BA04  
BA09 BA20 BC02 BD04 BF46  
BH01 BJ02